



**University of
Zurich^{UZH}**

**Zurich Open Repository and
Archive**

University of Zurich
University Library
Strickhofstrasse 39
CH-8057 Zurich
www.zora.uzh.ch

Year: 1982

Additionsreaktionen von 2-Thiazolin-5-thionen mit Acetylenen

Jenny, Christjohannes ; Obrecht, Daniel ; Heimgartner, Heinz

Abstract: Addition Reactions of 2-Thiazolin-5-thiones with Acetylenes. The reaction of the 2-thiazolin-5-thiones 1 and 5, respectively, with acetylene carboxylates yields mainly 1,4-dithiafulvenes of type 3. In the presence of the acetylenic compounds, the 1,4-dithiafulvenes undergo an isomerization to give the corresponding 2,3-dihydrothiophene-2-thiones 4.

DOI: <https://doi.org/10.1002/hlca.19820650829>

Posted at the Zurich Open Repository and Archive, University of Zurich

ZORA URL: <https://doi.org/10.5167/uzh-97545>

Journal Article

Originally published at:

Jenny, Christjohannes; Obrecht, Daniel; Heimgartner, Heinz (1982). Additionsreaktionen von 2-Thiazolin-5-thionen mit Acetylenen. *Helvetica Chimica Acta*, 65(8):2583-2586.

DOI: <https://doi.org/10.1002/hlca.19820650829>

260. Additionsreaktionen von 2-Thiazolin-5-thionen mit Acetylenen

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von Christjohannes Jenny²⁾, Daniel Obrecht und Heinz Heimgartner³⁾

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(14. IV. 82)

Addition Reactions of 2-Thiazolin-5-thiones with Acetylenes

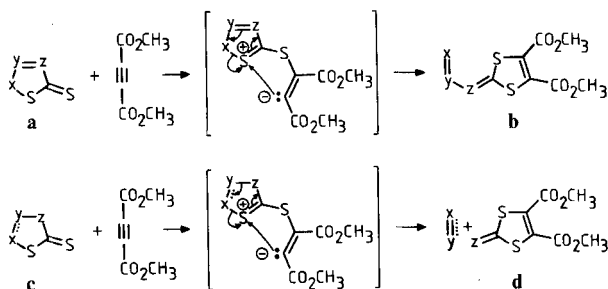
Summary

The reaction of the 2-thiazolin-5-thiones **1** and **5**, respectively, with acetylene carboxylates yields mainly 1,4-dithiafulvenes of type **3**. In the presence of the acetylenic compounds, the 1,4-dithiafulvenes undergo an isomerization to give the corresponding 2,3-dihydrothiophene-2-thiones **4**.

Vor kurzem haben wir über eine einfache Synthese von 4,4-disubstituierten 2-Phenyl-2-thiazolin-5-thionen berichtet [1]. Im Rahmen von Studien zur Reaktivität dieser bisher nicht untersuchten Verbindungsklasse sind u. a. thermische Reaktionen mit Acetylenen, Olefinen und 1,3-dipolaren Verbindungen durchgeführt worden. Einige Ergebnisse der Reaktionen mit Acetylenen sollen hier kurz wiedergegeben werden⁴⁾.

Umsetzungen von Acetylenen mit S-Heterocyclen, die das Strukturelement $-C(S)-S-$ enthalten, d. h. mit Verbindungen vom Typ **a** (Schema 1), sind von

Schema 1



¹⁾ Eine vollständige Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

²⁾ Teil der geplanten Dissertation von Ch. Jenny.

³⁾ Korrespondenzautor.

⁴⁾ Für 1,3-dipolare Cycloadditionen an 2-Thiazolin-5-thione s. [2].

mehreren Arbeitsgruppen intensiv untersucht worden (vgl. [3–10] und dort zit. Literatur). Als Hauptprodukte wurden im allgemeinen Verbindungen vom Typ **b** isoliert. Der Mechanismus dieser Reaktionen kann über eine dipolare Zwischenstufe (*Schema 1*) oder eine unter Ringöffnung verlaufende 1,3-dipolare Cycloaddition formuliert werden.

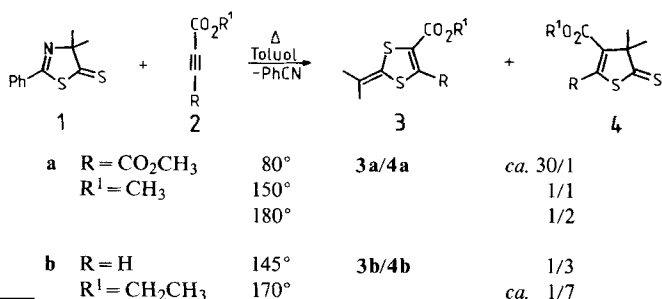
In Analogie zu der mit **a** skizzierten Reaktion müsste die Umsetzung von S-Heterocyclen des Typs **c** mit Acetylenen unter Fragmentierung zu Verbindungen vom Typ **d** führen (*Schema 1*). Tatsächlich ist dieser Reaktionstyp vereinzelt beobachtet worden (z. B. für $x-y-z=N=C(\text{Ar})-S$ [11], $\text{CHR}-\text{CHR}'-S$ [4] [6] und $C(\text{SR})=N-\text{NR}'$ [7]).

Die Umsetzung von 4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-thiazolin-5-thion (**1**) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2a**) in Toluol bei 80° (Bombenrohr) führt unter Abspaltung von Benzonitril (gas-chromatographischer Nachweis) in 78% Ausbeute zum 1,4-Dithiafulven **3a** (*Schema 2*). Als Nebenprodukt bildet sich das 2,3-Dihydrothiophen-2-thion **4a**, das nach chromatographischer Reinigung in ca. 2% Ausbeute erhalten wurde. Das Verhältnis der beiden Produkte ist von der Reaktionstemperatur abhängig, wie dies aus den Resultaten im *Schema 2* ersichtlich ist. Auch die Reaktion von **1** mit Propiolsäureäthylester (**2b**) führt zu Produktgemischen, wobei aber von den beiden Isomeren **3b** und **4b** das letztere deutlich überwiegt (*Schema 2*).

Kontrollversuche bei 180° haben ergeben, dass die Produkte **3** und **4** unter diesen Bedingungen stabil sind. So lagert sich z. B. das Dithiafulven **3a** rein thermisch nicht in das Dihydrothiophenthion **4a** um. In Gegenwart von **2a** verläuft diese Isomerisierung bei 180° jedoch leicht, was am einfachsten mit dem in *Schema 3* formulierten Reaktionsmechanismus erklärt werden kann (entsprechend **c** → **d** in *Schema 1*).

Die Charakterisierung und Strukturzuordnung der Reaktionsprodukte erfolgte mit Hilfe der spektroskopischen Daten⁵⁾. Dabei sind jeweils neben UV-, IR-, ¹H-NMR.- und Massenspektrum vor allem die ¹³C-NMR.-Daten herangezogen worden⁶⁾.

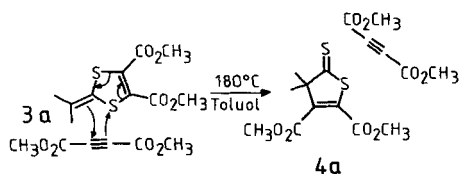
Schema 2



⁵⁾ Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen für C, H, N und S ($\pm 0,3\%$).

⁶⁾ *Daten von 3a.* – Rötliche Kristalle vom Smp. 58–60°. – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 160,3 (2 COOCH₃); 130,7, 120,0, und 119,2 (4 olefin. C-Atome); 53,0 (2 COOCH₃); 22,7 ((CH₃)₂C). – *Daten von 4a.* – Rotes Öl, Sdp. 100°/0,1 Torr. – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 243,0 (C=S); 163,5 und 160,4 (2 COOCH₃); 147,6 und 131,6 (2 olefin. C-Atome); 70,6 (C(3)); 53,1 und 52,7 (2 COOCH₃); 28,3 ((CH₃)₂C).

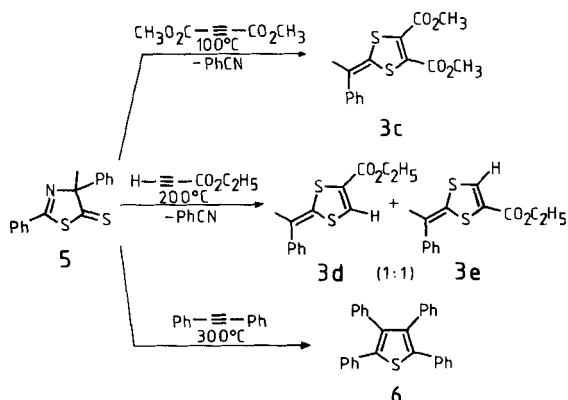
Schema 3



Für die entsprechenden Umsetzungen des 4-Methyl-2,4-diphenyl-2-thiazolin-5-thions (**5**) mit Acetylen-carbonsäureestern sind etwas höhere Reaktionstemperaturen erforderlich. Die Reaktionen verlaufen aber insofern einheitlicher, als die Dithiafulvene **3c–e** unter den gewählten Bedingungen als einzige Produkte auftreten (Schema 4). Die Ausbeute für **3c** beträgt 95%; die beiden isomeren Dithiafulvene **3d** und **3e** werden als (1:1)-Gemisch in 53% Ausbeute erhalten.

Einen Sonderfall stellt die Reaktion von **1** bzw. **5** mit Diphenylacetylen (Tolan) dar, welche erst bei Temperaturen um 300° abläuft. Neben einer Vielzahl von Nebenprodukten wird als Hauptprodukt Tetraphenylthiophen (**6**, Schema 4) gebildet, das in Ausbeuten von 70 bzw. 75% isoliert wird. Für die Bildung von **6** kommen mehrere Reaktionswege in Frage, die in einer ausführlichen Mitteilung diskutiert werden sollen⁷⁾.

Schema 4



Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Institutes für Spektren und Elementaranalysen sowie dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für finanzielle Unterstützung.

⁷⁾ Tetraphenylthiophen (**6**) wird beim Erhitzen verschiedener Schwefelverbindungen in Gegenwart von Tolan erhalten (siehe z. B. [12]).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *D. Obrecht & H. Heimgartner*, *Chimica* 36, 78 (1982).
- [2] *D. Obrecht, R. Prewo, J. H. Bieri & H. Heimgartner*, *Helv. Chim. Acta* 65, 1825 (1982); *Th. Büchel & H. Heimgartner*, in Vorbereitung.
- [3] *H. Behringer, D. Bender, J. Falkenberg & R. Wiedenmann*, *Chem. Ber.* 101, 1428 (1968).
- [4] *B. R. O'Connor & F. N. Jones*, *J. Org. Chem.* 35, 2002 (1970).
- [5] *M. Stavaux*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 4426.
- [6] *D. B. Easton, D. Leaver & T. J. Rawlings*, *J. C. S., Perkin I* 1972, 41.
- [7] *C. Gueden & J. Vialle*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 270.
- [8] *M. S. Chauhan, M. E. Hassan & D. M. McKinnon*, *Can. J. Chem.* 52, 1738 (1974).
- [9] *V. N. Drozd, Yu. M. Udachin, G. S. Bogomolova & V. V. Sergeichuk*, *J. Org. Chem. USSR* 16, 775 (1980).
- [10] *T. Nishiwaki, E. Kawamura, N. Abe, H. Kochi, Y. Sasaoka & K. Soneda*, *Heterocycles* 16, 595 (1981).
- [11] *D. Noël & J. Vialle*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 2239.
- [12] *S. V. Amosova, N. N. Skatova, O. A. Tarasova & B. A. Trofimov*, *J. Org. Chem. USSR* 15, 1841 (1979); siehe auch *S. Lahiri, V. Dabral, V. Bhat, E. D. Jemmis & M. V. George*, *Proc. Indian Acad. Sci.* 86A, 1 (1977).